

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЖУЩЕЙСЯ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПО КРИВЫМ ДТА

Для изучения и оптимизации температурно-временного режима синтеза различных соединений с углеродом в конкретном случае $\text{CuMoO}_4 + \text{C}$ необходимо знание кинетических параметров процесса взаимодействия углерода с молибдатом меди проходящего при синтезе, в частности, энергии активации.

Исходным уравнением для расчета кинетических параметров реакций, является уравнение Аррениуса

$$K = A \cdot \exp(-E_{\text{акт}}/RT), \quad (1)$$

где $E_{\text{акт}}$ – энергия активации процесса; A – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры в небольшом температурном интервале; R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Для случая разложения твердых веществ скорость процесса выражается уравнением

$$V = k(1-a)^n, \quad (2)$$

где n – порядок реакции. Энергия активации $E_{\text{акт}}$ определяется по тангенсу угла наклона зависимости $\lg k = f(1/T)$, полученной логарифмированием уравнения Аррениуса (1). Для определения константы скорости реакции k необходимо провести серию экспериментов при разных температурах в изотермических условиях при непрерывной регистрации убыли массы.

В настоящее время получили развитие новые методы исследования твердофазных реакций, в том числе и определение кажущейся энергии активации в условиях нагрева взаимодействующих веществ с постоянной скоростью при помощи дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). Методы термического и термогравиметрического анализа широко применяют при изучении фазовых переходов, реакций диссоциации, восстановления, окисления, дегидратации и др., то есть процессов, связанных с изменением энтальпии и массы вещества. Преимущество методов неизотермической кинетики заключается в том, что по одному эксперименту можно определить все кинетические константы $E_{\text{акт}}$, A и n . Целесообразность такого подхода заключается в определении характеристик реакций и превращений этими методами, что значительно проще, чем классическим гравиметрическим методом, проводимым в изотермических условиях. Однако для надежности кинетического анализа при наличии дополнительной переменной (температуры) требуется

повышенная точность измерений и тщательная статистическая обработка данных, так как экспериментальные ошибки могут вносить существенные погрешности.

Имеют место применение методик [1; 2], при помощи которых после обработки кривых (ТГ или ДТА) можно определять энергии активации процессов. Однако их применение связано с подбором значений n и сопровождается трудоемкими вычислениями. Более того, при исследовании процессов протекающих с участием химически нечистых веществ, например природных материалов сложного состава (руды, минералы и др.), порядок реакции определить не возможно.

При изучении металлургических процессов, протекающих с потерей массы (разложение карбонатов, углестермическое восстановление металлов и др.), методами неизотермической кинетики предлагается проводить обработку дериватограмм путем определения степени превращения по убыли массы и изменение энтальпии по площади пика термического эффекта. Однако применение такого метода ограничивается процессами, протекающими с потерей массы, и не распространяется на твердофазные реакции без потери веса.

Известны исследования [3; 4], при которых изучались кинетические закономерности процессов по тепловому эффекту реакции, оцениваемому по площади соответствующего пика ДТА. Точное измерение площади достаточно затруднительно, так как нисходящая ветвь кривой ДТА не всегда выходит на нулевую линию, вследствие чего необходимо применение различных приемов ограничения. Различные приемы ограничения площади приводят к расхождениям в результатах, достигающих 20 %, и, как следствие, искажается точность в определении кажущейся энергии активации.

Эти и другие аргументы явились причиной поиска способа определения кажущейся энергии активации по одной дериватограмме, не включающего в расчеты площадь пика ДТА, индекса формы кривой, порядка реакции. Основное уравнение неизотермической кинетики твердофазных реакций имеет вид

$$da / dT = (A/b)[f(a)]e^{-E/RT}; f(a) = (1-a)^n. \quad (3)$$

Уравнение (3) получено из формально-кинетического уравнения твердофазной реакции

$$da/d\tau = k(1-a)^n \quad (4)$$

температурной зависимости константы скорости, так называемого уравнения Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (5)$$

и уравнения изменения температуры при постоянной скорости нагрева

$$T = T_0 + b\tau, dT/d\tau = b, \quad (6)$$

где a – степень превращения; n – порядок реакции; E – энергия активации; A – предэкспоненциальный множитель; b – скорость нагрева.

Известно, что по мере протекания реакции в образце, термическая кривая все более и более отклоняется от заданного положения. Величина этого отклонения Δt , как показывает теория [5], в первом приближении определяется по формуле

$$t \approx \Delta S \cdot da/d\tau, \quad (7)$$

где ΔS – площадь, заключенная под кривой ДТА при его отклонении от базовой линии и возвращении к ней. Действительно, на начальном участке превращения вещества отклонение кривой ДТА от заданного направления Δt при $dT/d\tau = a$ определяется только скоростью реакции.

Если прологарифмировать выражение (8) с учетом уравнения (4), то можно получить следующее выражение:

$$\ln \Delta t = C + n \ln(1-a) - E_{акт}/RT, \quad (8)$$

где $C = \Delta S \cdot \frac{A}{b}$ – коэффициент, объединяющий все постоянные члены уравнений (4) и (8). Для малых значений a величиной $n \ln(1-a)$ можно пренебречь и уравнение (9) принимает вид:

$$\ln \Delta t = C - E_{акт}/RT. \quad (9)$$

Используя уравнение (9), связывающее величину отклонения дифференциальной записи от нулевого положения с кажущейся энергией активации, можно рассчитать величину $E_{акт}$ по тангенсу угла наклона прямой зависимости отклонения от базисной линии кривой ДТА в координатах $\lg \Delta t - 1/T$.

В основу этого метода положено предположение, что в условиях нагрева с постоянной скоростью значение степени поглощения тепла системой в области от фиксируемого начала и до максимального развития процесса, пропорциональны константе скорости превращения для каждого значения температуры в изотермических условиях. Действительно, как подчеркивают авторы [6], при анализе тепловых эффектов в экзотермических реакциях необходимо учитывать тот факт, что точка максимума кривой ДТА совпадает с моментом завершения реакции, поэтому в практических расчетах необходимо использовать не более 50 % пика.

Таким образом, примером исследования этого метода для расчета $E_{акт}$ процессов взаимодействия $\text{CuMoO}_4 + \text{C}$ в твердой фазе протекающих при упрочняющем синтезе. Для получения кривых ДТА, был использован дериватограф Q-1500. В диапазоне температур $25 \div 675$ °C со скоростью нагрева 2 мм/мин. Предварительно измельченная навеска пробы в количестве 1 грамм была загружена в корундовый тигель. После чего образец был помещен в печь для обжига. В пробе измерялась температура

(Т), изменение веса (ТГ) и изменения содержания тепла (ДТА) исследуемого вещества в зависимости от времени (рис. 1).

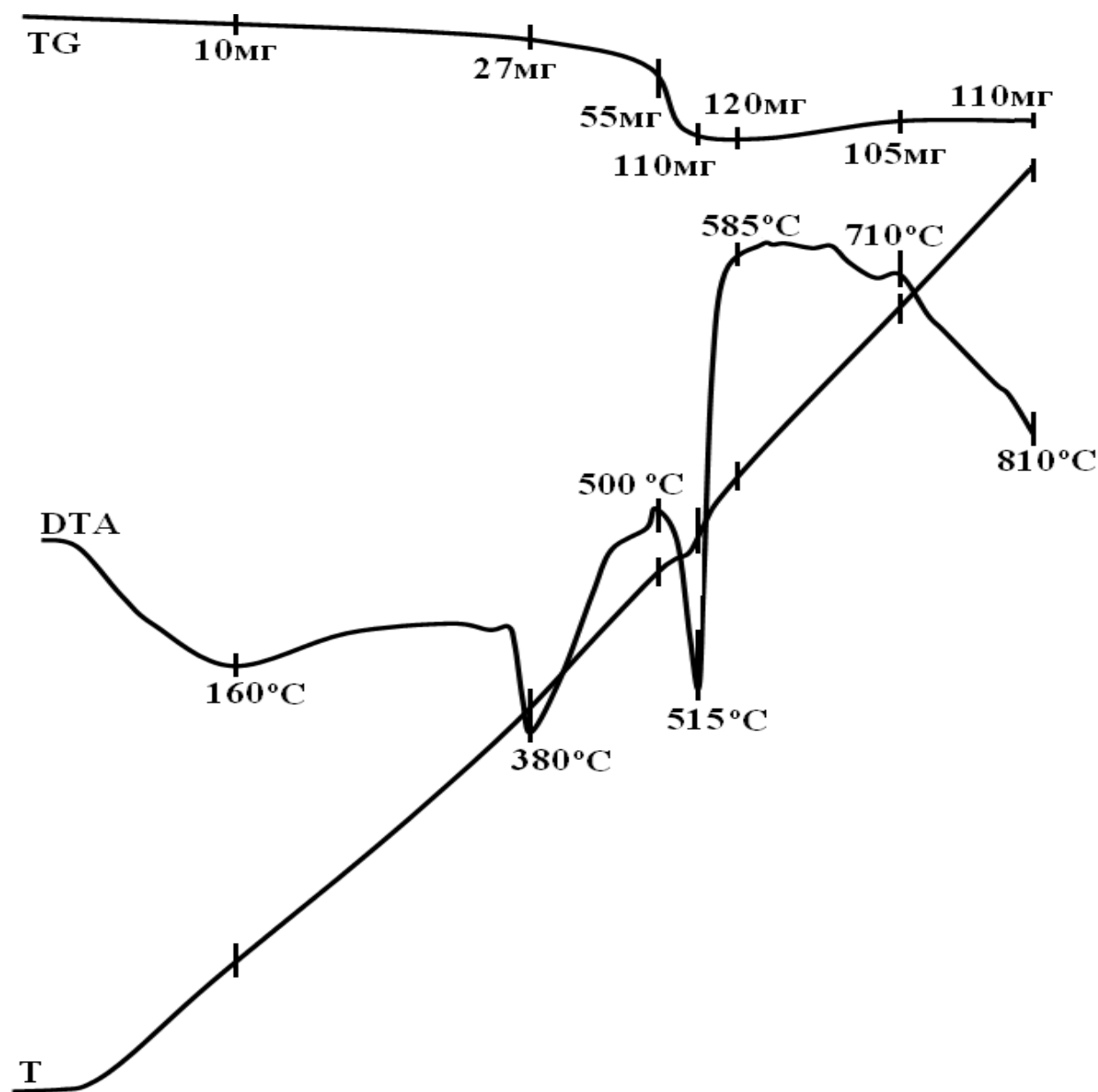
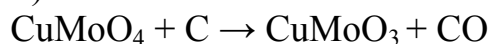


Рис. 1. Дериватограмма образца ($\text{CuMoO}_4 + \text{C}$), снятая в интервале температур от 25 °С до 675 °С

Эндотермический эффект в интервале температур от 25 °С до 450 °С, наблюдаемый при нагреве образца ($\text{CuMoO}_4 + \text{C}$), идет реакция восстановления молибденита меди, а также сопровождается удалением естественной влаги (рис. 1).



В пределах температур от 575 до 675 °С наблюдается частичное восстановление молибденита меди, в то время как в интервале температур от 500 до 560 °С происходит восстановление MoO_2 до MoO .

После проведения анализа ДТА был произведен расчет энергии активации и по полученным данным были осуществлены расчеты образца $\text{CuMoO}_4 + \text{C}$. Результаты расчета приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значение кажущейся энергии активации

Уравнение	R – коэффициент корреляции	$E_{\text{акт. раст.}}$ кДж/моль·К	$E_{\text{акт. факт.}}$ кДж/моль
$y = -0,3745x + 2,4492$	0,9756	6,94	1,47
$y = 7,4885x - 9,049$	0,9579	62	13
$y = 13,612x - 15,014$	0,9726	113	24

Таким образом, предлагаемый метод определения кажущейся энергии активации ($\text{CuMoO}_4 + \text{C}$) по кривым ДТА, был использован для выявления экзотермических и эндотермических эффектов. В целом полученные результаты энергии активации, свидетельствуют о протекании реакции.

Список использованных источников

1. Пилоян Г.О., Новикова О.С. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации // Журнал неорганической химии. 1967. Т. 12. № 3. С. 602–604.
2. Пилоян Г.О., Новикова О.С. О кинетике дегидратации синтетических цеолитов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. № 7. С. 1298–1301.
3. Тиунова Т.Г., Якушев Р.М., Зверева Н.В., Федосеев М.С. Определение энергии активации отверждения эпоксиакрилатных лаковых композиции по данным ДТА // Пластические массы. 1988. № 8. С. 28–30.
4. Зацепин А.Ф., Фотиев А.А., Дмитриев И.А. Об оценке кажущейся энергии активации экзотермических процессов по дериватографическим данным // Журнал неорганической химии. 1973. Т. 18. №11. С. 2883–2885.
5. Пилоян Г.О. Введение в теорию термического анализа. М.: ИЛ, 1961. С. 294.
6. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: АН СССР, 1961. 368 с.